

10/518634

Rec'd PCT TO 20 DEC 2004
PCT/JP 03/07352

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

10.06.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 6月19日

出願番号
Application Number: 特願2002-178693
[ST. 10/C]: [JP 2002-178693]

出願人
Applicant(s): 株式会社ブリヂストン

REC'D 25 JUL 2003

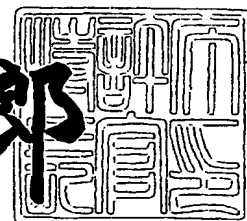
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 P227065

【提出日】 平成14年 6月19日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C01D 15/00
H01M 6/18
H01M 10/40

【発明の名称】 ポリマー電池用電解質及びポリマー電池

【請求項の数】 11

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社 ブリヂス
トン 技術センター内

【氏名】 大月 正珠

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社 ブリヂス
トン 技術センター内

【氏名】 江口 眞一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社 ブリヂス
トン 技術センター内

【氏名】 菅野 裕士

【特許出願人】

【識別番号】 000005278

【氏名又は名称】 株式会社 ブリヂストン

【代理人】

【識別番号】 100072051

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 興作

【選任した代理人】

【識別番号】 100059258

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 暁秀

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 074997

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9712186

【ブルーフの要否】 要

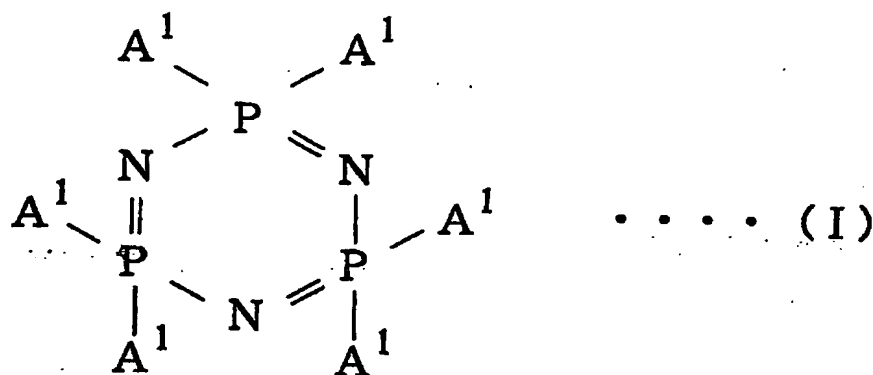
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリマー電池用電解質及びポリマー電池

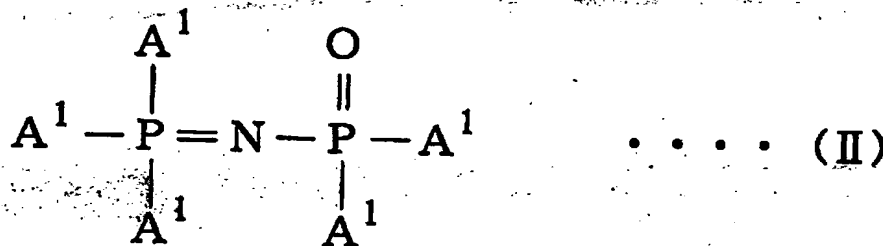
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(I)又は下記式(II)で表わされる化合物よりなる支持塩とポリマーとを含むポリマー電池用電解質。

【化1】



【化2】



(式(I)及び(II)において、 A^1 はそれぞれ独立してNRLi又はFで、少なくとも1つの A^1 はNRLiであり、Rは一価の置換基を表す。)

【請求項2】 前記式(I)又は式(II)のRがフェニル基である請求項1に記載のポリマー電池用電解質。

【請求項3】 前記ポリマーが、ポリエチレンオキシド、ポリアクリレート及びポリプロピレンオキシドの少なくともいずれかである請求項1又は2に記載のポリマー電池用電解質。

【請求項4】 前記ポリマーの重量平均分子量が10万以上である請求項1から3の何れかに記載のポリマー電池用電解質。

【請求項5】 前記ポリマーの重量平均分子量が500万以上である請求項4に記

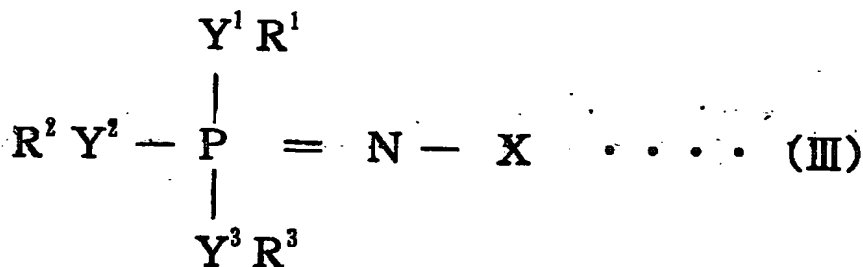
載のポリマー電池用電解質。

【請求項6】 前記ポリマー及び前記支持塩の総量に対するポリマーの量が80～95質量%である請求項1から5の何れかに記載のポリマー電池用電解質。

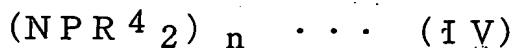
【請求項7】 更にホスファゼン誘導体を含むことを特徴とする請求項1から6の何れかに記載のポリマー電池用電解質。

【請求項8】 前記ホスファゼン誘導体が、下記式(III)又は下記式(IV)で表されることを特徴とする請求項7に記載のポリマー電池用電解質。

【化3】



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、独立に一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 X は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル及びポロニウムからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む基を表す。 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、独立に2価の連結基、2価の元素又は単結合を表す。)



(式中、 R^4 は、独立に一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 n は、3～14を表す。)

【請求項9】 前記ホスファゼン誘導体の電解質中での占有量が少なくとも0.5質量%である請求項7又は8に記載のポリマー電池用電解質。

【請求項10】 前記ホスファゼン誘導体の電解質中での占有量が少なくとも2.5質量%である請求項9に記載のポリマー電池用電解質。

【請求項11】 正極と、負極と、請求項1から10の何れかに記載の電解質とを備えるポリマー電池。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、ポリマー電池用電解質及びポリマー電池に関し、特に難燃性に優れ発火・引火の危険性を減じた安全なポリマー電池用電解質に関する。

【0002】**【従来の技術】**

従来、特に、パソコン・VTR等のAV・情報機器のメモリーバックアップやそれらの駆動電源用の二次電池としては、ニカド電池が主流であった。近年、高電圧・高エネルギー密度という利点を有し、かつ、優れた自己放電性を示すことから、ニカド電池に代替するものとして非水電解液二次電池が非常に注目され、種々の開発が試みられて、その一部は商品化されている。例えば、ノート型パソコンや携帯電話等は、その半数以上が非水電解液二次電池によって駆動している。

【0003】

これらの非水電解液二次電池には正極と負極との接触を防止するためにセパレーターが用いられており、該セパレーターとしては電解液中のイオンの移動を妨げないものとして多孔性の薄層フィルム等が用いられている。ところが、薄層フィルムは電解液を保持する能力が無いため、薄層フィルムをセパレーターとして用いた電池は液漏れの危険性があった。

【0004】

これに対して、近年液漏れの心配の無い電池として電解質にポリマーを用いたポリマー電池が開発されている。該ポリマー電池は、液漏れの心配がないことに加え、フィルム状化が可能で電子機器への組み込み性が良く、スペースの有効利用が可能であるため、近年研究が特に盛んである。該ポリマー電池に用いられる電解質としては、ポリマーにリチウム塩を保持させた真性ポリマー電解質と、ポリマーに有機溶媒を膨潤させたゲル電解質とが知られているが、真性ポリマー電解質にはイオン伝導度がゲル電解質に比べ各段に低いという問題がある。

【0005】

ゲル電解質を用いたポリマー電池にも、前述した非水電解液二次電池と同様に、負極材料としてリチウム金属やリチウム合金が使用され、該負極が水あるいはアルコールなど活性プロトンをも有する化合物と激しく反応するため、ゲル電解質に使用される有機溶媒は、エステル系有機溶媒等の非プロトン性有機溶媒に限られている。

【0006】

また、上記ポリマー電池の電解質には、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、及び、 LiBF_4 、 LiPF_6 等のリチウム塩が支持塩として用いられ、電解質の導電性の向上に寄与している。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

上述のようにポリマー電池は電解液の漏れの心配が無く、電子機器への組み込み性が良く、スペースの有効利用が可能という利点を有するものの、負極材料としてリチウム金属やリチウム合金が使用されるため、水分に対して非常に活性が高く、例えば電池の封口が不完全で水分が侵入した際等には、負極材料と水とが反応して水素を発生したり、発火したりする等して危険性が高いという問題がある。また、リチウム金属は低融点(約 170°C)であるため、短絡時等到大電流が急激に流れると、電池が異常に発熱し、電池が溶融する等の非常に危険な状況を引き起こすという問題もある。更に、上述した電池の発熱に伴い電解質中の有機溶媒が気化・分解してガスを発生したり、発生したガスによって電池の破裂・発火が起こったりする等という問題もある。

【0008】

加えて、従来の支持塩の中でも酸素を含むものは、加熱・燃焼時に酸素を放出して電池の燃焼を促進するという問題がある。一方、 LiBF_4 、 LiPF_6 等の酸素を含まない支持塩は、燃焼を促進することはないものの、燃焼を抑制する効果は低く、これら支持塩を用いたポリマー電池用電解質も依然として発火等の危険性が高い。

【0009】

そこで、本発明の目的は、発火・引火の危険性を減じた安全なポリマー電池用電解質を提供することにある。また、本発明の他の目的は、該ポリマー電池用電解質を備えたポリマー電池を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

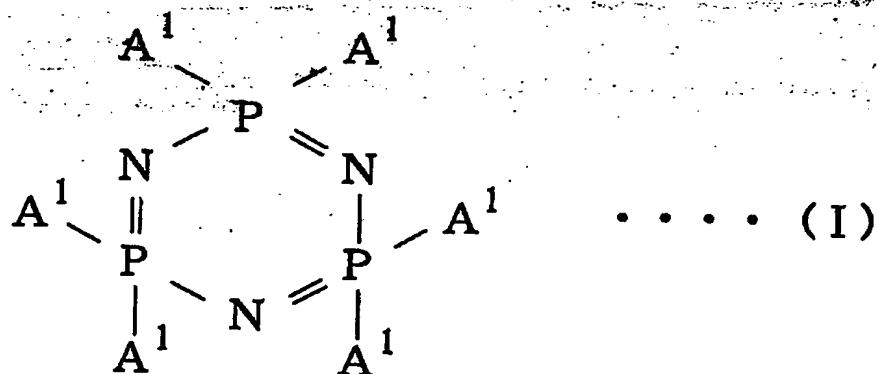
本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、分子中にリチウムを含み、かつホスファゼン誘導体を基本骨格とする化合物を支持塩として使用することにより発火・引火の危険性を減じた安全なポリマー電池用電解質が得られ、該ポリマー電池用電解質を用いてポリマー電池を構成することで発火・引火の危険性がなく安全なポリマー電池が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

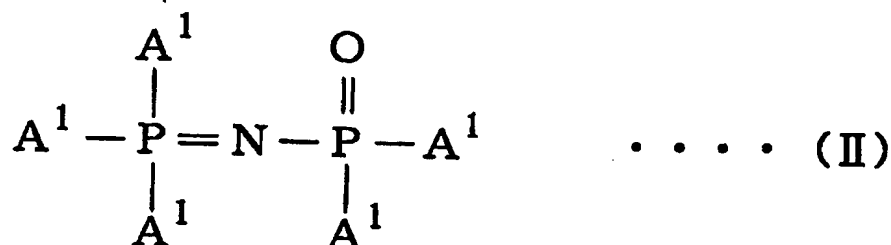
即ち、本発明は、

<1> 下記式(I)又は下記式(II)で表わされる化合物よりなる支持塩とポリマーとを含むポリマー電池用電解質である。

【化4】



【化5】



(式(I)及び(II)において、 A^1 はそれぞれ独立してNRL i 又はFで、少なくとも1つの A^1 はNRL i であり、Rは一価の置換基を表す。)

<2> 前記式(I)又は式(II)のRがフェニル基である前記<1>に記載のポリマー電池用電解質である。

【0012】

<3> 前記ポリマーが、ポリエチレンオキシド、ポリアクリレート及びポリプロピレンオキシドの少なくともいずれかである前記<1>又は<2>に記載のポリマー電池用電解質である。

<4> 前記ポリマーの重量平均分子量が10万以上である前記<1>から<3>の何れかに記載のポリマー電池用電解質である。

<5> 前記ポリマーの重量平均分子量が500万以上である前記<4>に記載のポリマー電池用電解質である。

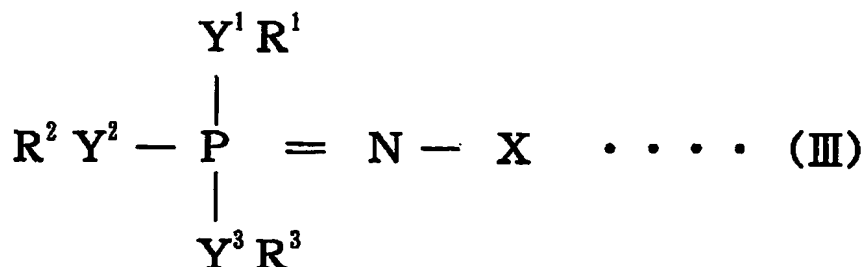
<6> 前記ポリマー及び前記支持塩の総量に対するポリマーの量が80～95質量%である前記<1>から<5>の何れかに記載のポリマー電池用電解質である。

【0013】

<7> 更にホスファゼン誘導体を含むことを特徴とする前記<1>から<6>の何れかに記載のポリマー電池用電解質である。

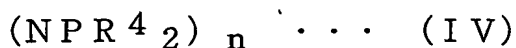
<8> 前記ホスファゼン誘導体が、下記式(III)又は下記式(IV)で表されることを特徴とする前記<7>に記載のポリマー電池用電解質である。

【化6】



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、独立に一価の置換基又はハロゲン元素を表す。
Xは、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル及びポロニウムからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む基を表す。 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、独立に2価の連

結基、2価の元素又は単結合を表す。)



(式中、 R^4 は、独立に一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 n は、3～14を表す。)

【0014】

<9> 前記ホスファゼン誘導体の電解質中での占有量が少なくとも0.5質量%である前記<7>又は<8>に記載のポリマー電解質である。

<10> 前記ホスファゼン誘導体の電解質中での占有量が少なくとも2.5質量%である前記<9>に記載のポリマー電解質である。

【0015】

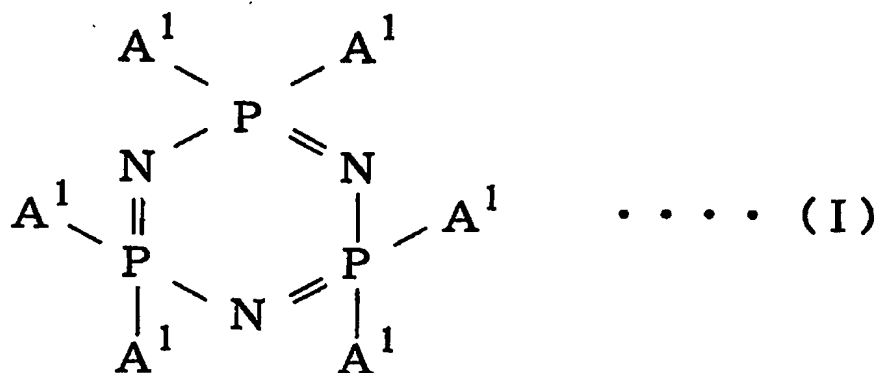
<11> 正極と、負極と、前記<1>から<10>の何れかに記載の電解質とを備えるポリマー電池である。

【0016】

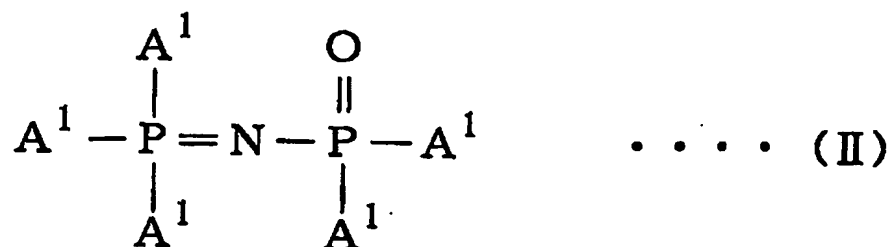
【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳細に説明する。本発明のポリマー電池用電解質は、下記式(I)又は下記式(II)で表わされる化合物よりなる支持塩と、ポリマーとを含み、必要に応じてその他の成分を含む。以後、ポリマー電池用電解質をポリマー電解質と称することがある。

【化7】



【化8】



(式(I)及び(II)において、 A^1 はそれぞれ独立してNRLi又はFで、少なくとも1つの A^1 はNRLiであり、Rは一価の置換基を表す。)

【0017】

式(I)及び(II)中のRである一価の置換基としては、アルキル基、アリール基等が挙げられる。これらの中でも、反応性の観点からフェニル基、中でも電子吸引基を伴ったフェニル基、又はメチル基が好ましい。

【0018】

上記式(I)又は(II)で表される化合物は、分子中にリチウムを含み、電解質中でリチウムイオンを放出するため、リチウムイオンのイオン源として機能し、ポリマー電解質の導電性を向上させることができる。また、該化合物はホスファゼン誘導体を基本骨格としているため、燃焼を抑制する作用を有する。非プロトン性有機溶媒を含浸・膨潤させた従来のポリマー電解質においては前述のように安全性の点で問題があったが、上記支持塩を含むポリマー電解質は、ホスファゼン誘導体から誘導される窒素ガスの作用によって自己消火性乃至難燃性がもたらされ、発火・引火の危険性を低減して安全性が向上する。また、リンには、電池の一部材を構成する高分子材料の連鎖分解を抑制する作用があるため、効果的に自己消火性乃至難燃性を付与して、発火・引火の危険性を低減することができる。

【0019】

上記式(I)又は(II)において、全 A^1 のうち少なくとも1つがFである支持塩は、フッ素を含まない支持塩に比べ、電解液の燃焼を抑制する作用が高い。なお、燃焼を抑制する作用は、支持塩が含むフッ素の数が増加するにつれ増大する。

【0020】

上記支持塩が添加されたポリマー電解質は、限界酸素指数が21体積%以上であ

ることが好ましい。限界酸素指数が21体積%未満であると、発火・引火の抑制効果が十分でないことがある。ここに、限界酸素指数とは、JIS K 7201に規定の所定の試験条件下において、材料が燃焼を持続するのに必要な体積パーセントで表される最低酸素濃度の値をいい、限界酸素指数が低いことは発火・引火の危険性が高いことを意味し、反対に限界酸素指数が高いことは発火・引火の危険性が低いことを意味する。本発明において発火・引火の危険性は、JIS K 7201に準じた限界酸素指数測定により評価した。

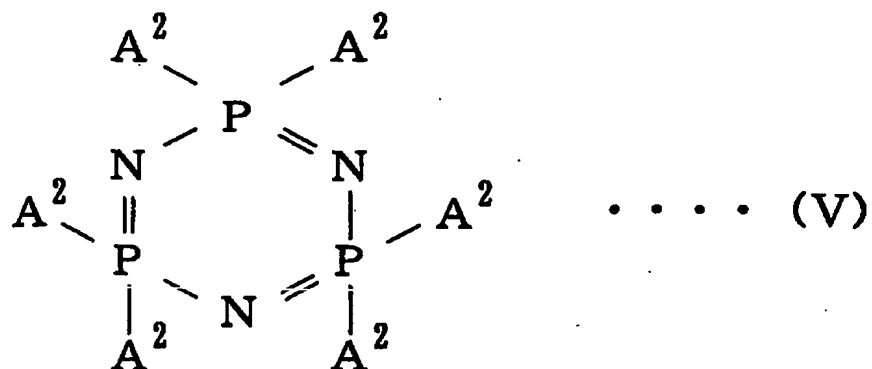
【0021】

大気条件下では酸素指数は20.2体積%に相当するため、限界酸素指数20.2体積%では大気中で燃焼することを意味する。発明者らは、鋭意検討により、限界酸素指数21体積%以上であれば自己消火性を、23体積%以上であれば難燃性を、25体積%以上であれば不燃性を有することを見出した。なお、自己消火性・難燃性・不燃性とは、UL94HB法に準拠する方法で定義されるものであり、不燃性石英ファイバーに1.0mLの電解液を染み込ませ127mm×12.7mmの試験片を作製し、該試験片を大気環境下で着火した際、着火した炎が25～100mmラインの間で消火し、かつ網からの落下物にも着火が認められなかった場合を自己消火性有りとし、着火した炎が装置の25mmラインまで到達せず、かつ網からの落下物にも着火が認められなかった場合を難燃性ありとし、着火が認められなかった場合（燃焼長0mm）を不燃性ありとしたものである。

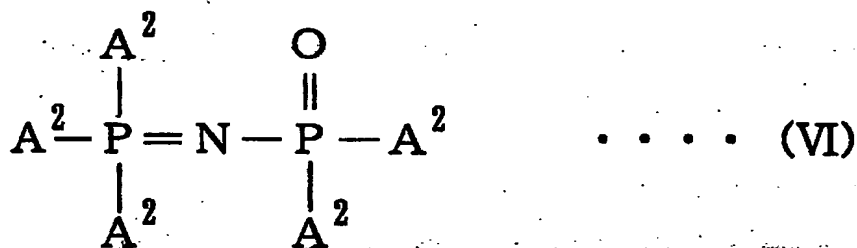
【0022】

上記支持塩は、以下に示す方法で製造することができる。まず、第1工程で、下記式(V)又は(VI)で表されるホスファゼン誘導体を下記式(VII)で表される1級アミンと反応させて下記式(VIII)又は(IX)で表されるホスファゼン誘導体を生成させる。

【化9】

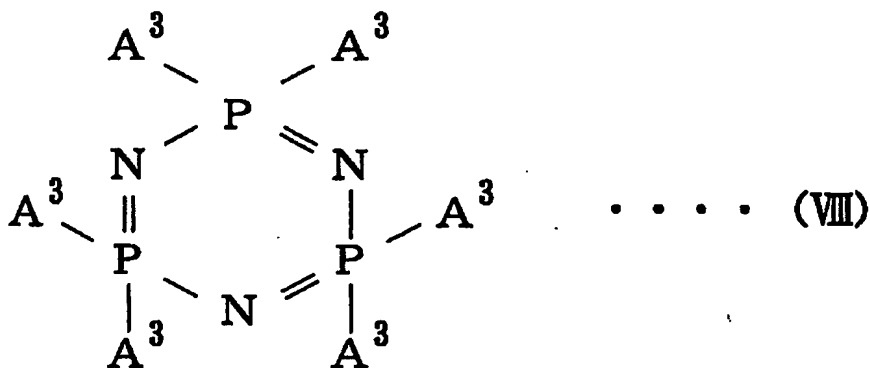


【化10】

(式(V)及び(VI)において、 A^2 はF又はC-1を表す。) $R-NH_2 \quad \dots \quad (VII)$

(式中、Rは一価の置換基を表す。)

【化11】



$$\begin{array}{c} \text{A}^3 \\ | \\ \text{A}^3 - \text{P} = \text{N} - \text{P} - \text{A}^3 \\ | \quad \quad | \\ \text{A}^3 \quad \quad \text{A}^3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{P} - \text{A}^3 \end{array} \quad \dots \quad \text{(IX)}$$

【 0 0 2 3 】

【0024】

【0 0 2 5】

出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 4 7 8 0

、安価である点からNaFが好ましいが、性能的にはKFでも全く問題は無い。該フッ素化剤の使用量は、例えば式(V)で表されるホスファゼン誘導体1molに対して7molであり、一方、式(VI)で表されるホスファゼン誘導体1molに対して6molであるが、この使用量は反応条件によって若干増減する。多すぎると収率が低下する傾向があり、一方、少なすぎると部分的にフッ素化しない場合がある。本発明者らが鋭意検討したところ、式(V)で表されるホスファゼン誘導体に対しては6.5~8mol、式(VI)で表されるホスファゼン誘導体に対しては5.4~6.8molのフッ化アルカリを使用することが好適であることが分った。

【0026】

式(V)において全A²がFであるホスファゼン誘導体の沸点が51℃であり、式(VI)において全A²がFであるホスファゼン誘導体の沸点が97℃であること、更に上記フッ素化反応が発熱反応であることを考慮すると、上記フッ素化反応は、アセトニトリル中、式(V)で表されるホスファゼン誘導体の場合には60~80℃で還流させながら行うのが好ましく、式(VI)で表されるホスファゼン誘導体の場合には90℃付近で行うのが望ましい。アセトニトリルの使用量は、式(V)又は(VI)で表されるホスファゼン誘導体1molに対し10~15Lであるが、この溶媒量に関してはあくまでも目安であり、固体-液体反応であるために攪拌によって固体が沈降することが無い量であればよい。これらホスファゼン誘導体は、それぞれの沸点近傍で蒸留することにより精製できる。なお、蒸留によりホスファゼン誘導体が除かれた溶液から、更にフッ素化反応により副生するNaCl等の塩をろ過により除去して得られる回収溶媒を、上記フッ素化反応に再利用した場合、該溶媒中には蒸留で除けなかったホスファゼン誘導体が少量残留しており、該ホスファゼン誘導体がフッ素化反応の核となるため、新品の溶媒を使用した場合より反応速度が速くなる。

【0027】

式(VIII)及び(IX)において、総てのA³がNHRであるホスファゼン誘導体を製造する場合は、式(V)及び(VI)において、総てのA²がC1であるホスファゼン誘導体を使用するのが好ましい。この場合、上記フッ素化反応工程を省略することができ、より低コストで目的とする化合物が得られる。なお、この場合にお

いて、式(VIII)における総てのA³がNHRであるホスファゼン誘導体を製造する場合には、前記1級アミンの使用量は、式(V)で表されるホスファゼン誘導体1molに対して9molが好ましく、一方、式(IX)における総てのA³がNHRであるホスファゼン誘導体を製造する場合には、前記1級アミンの使用量は、式(VI)で表されるホスファゼン誘導体1molに対して7.5molが好ましい。

【0028】

上記第1工程は溶媒中で実施され、該溶媒としてはテトラヒドロフラン(THF)、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル等の極性溶媒、ヘキサン等の非極性溶媒が挙げられる。導入するアミノ基の数が多い場合は、極性溶媒を使用するのが好ましく、逆に、導入するアミノ基の数が少ない場合は、非極性溶媒を使用するのが好ましい。上記溶媒の使用量は、式(V)又は(VI)で表されるホスファゼン誘導体1molに対し500~1000mLが好ましい。ここで用いた溶媒は回収後、再度使用することができる。再利用の利点としては、環境配慮の他、反応の進行が速いことが挙げられる。

【0029】

式(V)又は(VI)で表されるホスファゼン誘導体と式(VII)で表される1級アミンとの反応を促進するには、反応開始時に加熱する必要がある、加熱温度としては50~80℃が好ましい。その後反応が開始されれば、発熱反応であるため反応を制御して60℃付近に留めることが望ましい。加熱時間としては、上記加熱温度との兼ね合いで上記反応が十分に進行する時間が適宜選択される。例えば、THFを溶媒に使用した場合は、60℃付近で約10時間行うのが好ましい。反応終了後、反応液を約1日エージングし、その後、反応系から上記反応によって生成するフッ化水素又は塩酸を除去する。また、析出した前記1級アミンのフッ化物塩又は塩化物塩をろ過する。

【0030】

次に、第2工程で、上記式(VIII)又は(IX)で表されるホスファゼン誘導体にリチウムアルコキシドを加えて前記式(I)又は(II)で表わされる化合物を生成させる。

【0031】

リチウムアルコキシドとしては、リチウムメトキシド、リチウムエトキシド等が挙げられ、これらの中でも反応性が高いことからリチウムメトキシドが好ましい。該リチウムアルコキシドの使用量は、式(VIII)又は(IX)で表されるホスファゼン誘導体1molに対し1.5~12molが好ましい。該使用量は、目的とするリチウム置換数に対して適宜選択するものであり、置換数の1.5~2倍当量が好ましい。

【0032】

上記第2工程は発熱反応であるため、反応系の温度を20~50℃に維持しながら行うのが好ましい。

【0033】

式(VIII)又は(IX)で表されるホスファゼン誘導体とリチウムアルコキシドとの反応が完了した後、例えば再結晶法によって、式(I)又は(II)で表わされる化合物を単離することができる。

【0034】

本発明のポリマー電解質に用いるポリマーとしては、特に制限は無く、ポリマー電池において通常用いられるポリマー総てを挙げることができ、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリアクリレート、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリロニトリル、エチレンオキシドユニットを含むポリアクリレート等がある。これらの中でも、電氣的に安定な点で、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等が特に好ましい。

【0035】

前記ポリマーの重量平均分子量は、10万以上が好ましく、500万以上がより好ましい。重量平均分子量が10万未満であると、強度が弱く、ゲルというよりはむしろゾルに近い状態となることがある。

【0036】

ポリマー電解質において、ポリマー及び前記支持塩の総量に対するポリマーの量は、80~95質量%が好ましく、90質量%程度が特に好ましい。ポリマーの量が80質量%未満であると、電解質の強度が低下し、95質量%を超えると、電気伝導率の低下を招くことがある。

【0037】

本発明のポリマー電解質に含まれるその他の成分としては、非プロトン性有機溶媒が特に好ましい。ポリマー電池の負極には、後述するようにリチウム又はリチウム合金が使用されるため、水との反応性が非常に高く、従って、含浸させる溶媒にはリチウム及びリチウム合金と反応しない非プロトン性有機溶媒を用いる必要がある。また、ポリマー電解質に非プロトン性有機溶媒を含ませることにより、容易にイオン導電性を向上させることができる。

【0038】

非プロトン性有機溶媒としては、特に制限はないが、エーテル化合物やエステル化合物等が挙げられる。具体的には、1,2-ジメトキシエタン(DME)、テトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート(DEC)、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、 γ -ブチロラクトン(GBL)、 γ -バレロラクトン、メチルエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等が好適に挙げられる。これらの中でもエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン等の環状エステル化合物、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状エステル化合物、1,2-ジメトキシエタン等の鎖状エーテル化合物等が好適である。特に、環状のエステル化合物は、比誘電率が高く前述の支持塩の溶解性に優れる点で好適であり、一方、鎖状のエステル化合物及びエーテル化合物は、低粘度であるため、含浸が容易である点で好適である。これらは1種単独で使用するでもよく、2種以上を併用してもよい。

【0039】

非プロトン性有機溶媒の25℃における粘度としては、特に制限はないが、10mPa·s (10cP) 以下が好ましく、5mPa·s (5cP) 以下がより好ましい。

【0040】

前述したポリマー電解質は、更にホスファゼン誘導体を含むのが好ましい。燃焼抑制作用を有する上記支持塩を用いてポリマー電解質を構成することにより、該電解質を備えた電池の発火・引火の危険性を低減させることができるが、該電解質に更にホスファゼン誘導体を含ませることによって、以下の理由により該危険性をより確実に低減させることができる。

【0041】

即ち、ホスファゼン誘導体は、前述した支持塩と同様の理由により電池の発火・引火の危険性を低減させる。また、ハロゲン（例えばフッ素）を含むホスファゼン誘導体は、万が一の燃焼時には活性ラジカルの捕捉剤として機能するし、有機置換基を有するホスファゼン誘導体は、燃焼時に極材及びセパレーター上に炭化物（チャー）を生成するため酸素の遮断効果もある。

【0042】

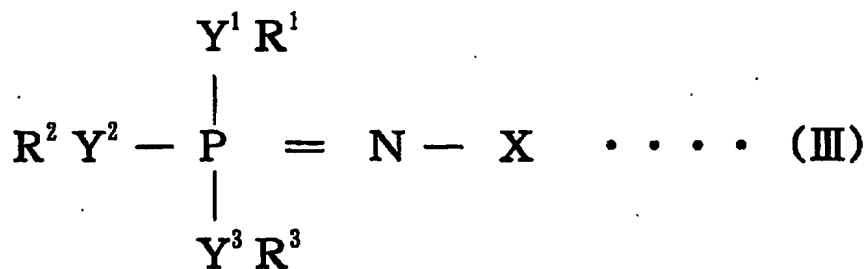
更に、従来、リチウム金属等を負極活物質として含むポリマー電池では、放電時に電解質中にイオンとなって溶解したリチウムが、充電時に部分的にデンドライト（樹枝状結晶）となって析出し、内部短絡・破裂等を招くという問題があったが、ホスファゼン誘導体を電解質に含ませることにより、デンドライトの析出が効果的に抑制され、電池の内部短絡・破裂等の危険がなく、安全で長寿命な電池が提供できる。

【0043】

本発明のポリマー電解質に含有させるホスファゼン誘導体としては、常温（25℃）において液体であれば特に制限はないが、デンドライトの析出抑制効果及び安全性に優れる点で、次式(III)で表される鎖状ホスファゼン誘導体及び次式(IV)で表される環状ホスファゼン誘導体等が好ましい。

【0044】

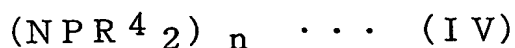
【化13】



（式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、独立に一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 X は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル及びポロニウムからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基を表す。 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、独立に2価

の連結基、2価の元素又は単結合を表す。)

【0045】



(式中、 R^4 は独立に一価の置換基又はハロゲン元素を、 n は3～14を表す。

)

【0046】

式(III)において、 R^1 、 R^2 及び R^3 としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はない。一価の置換基としては、アルコキシ基、フェノキシ基、アルキル基、カルボキシ基、アシル基、アリール基等が挙げられる。これらの中でも、特に低粘度である点で、アルコキシ基が好ましい。一方、ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好適に挙げられる。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、総て同一の種類の置換基でもよく、それらのうちのいくつか異なる種類の置換基でもよい。

【0047】

前記アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等や、メトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基等が挙げられる。これらの中でも、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ としては、総てがメトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、又はメトキシエトキシエトキシ基が好適であり、低粘度・高誘電率の観点から、総てがメトキシ基又はエトキシ基であるのが特に好適である。

【0048】

前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。前記アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基等が挙げられる。前記アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0049】

これらの一価の置換基中の水素元素は、ハロゲン元素で置換されているのが好ましく、ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好適に挙げられる。

【0050】

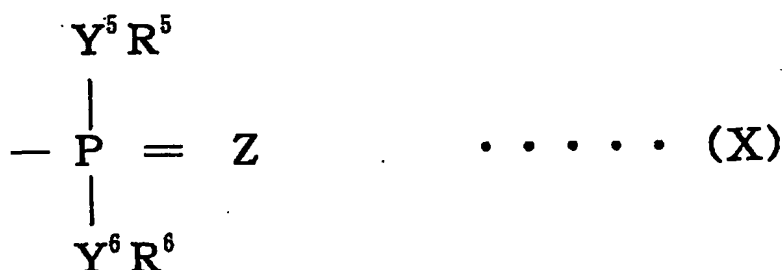
式(III)において、Y¹、Y²及びY³で表される2価の連結基としては、例えば、CH₂基のほか、酸素、硫黄、セレン、窒素、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケルからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の連結基が挙げられ、これらの中でも、CH₂基、及び、酸素、硫黄、セレン、窒素からなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の連結基が好ましい。また、Y¹、Y²及びY³は、酸素、硫黄、セレン等の2価の元素、又は単結合であってもよい。電解質の安全性が格段に向上する点では、硫黄及び/又はセレンの元素を含む2価の連結基、硫黄元素、並びにセレン元素が特に好ましい。Y¹～Y³は、総て同一種類でもよく、いくつかが互いに異なる種類でもよい。

【0051】

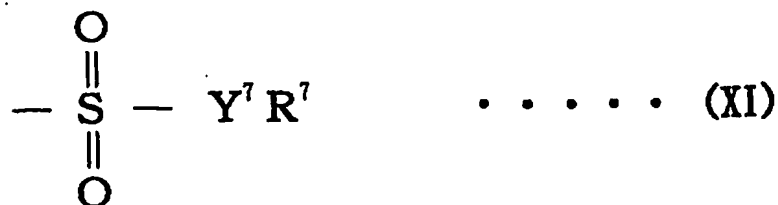
式(III)において、Xとしては、有害性、環境等への配慮の観点からは、炭素、ケイ素、窒素、リン、酸素、及び硫黄からなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基が好ましい。これらの有機基の内、次式(X)、(XI)又は(XII)で表される構造を有する有機基がより好ましい。

【0052】

【化14】



【化15】



【化16】



但し、式(X)、(XI)、(XII)において、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^9$ は、独立に一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 $\text{Y}^5 \sim \text{Y}^9$ は、独立に2価の連結基、2価の元素又は単結合を表し、Zは2価の基又は2価の元素を表す。

【0053】

式(X)、(XI)、(XII)において、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^9$ としては、式(III)における $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ で述べたのと同様の一価の置換基又はハロゲン元素がいずれも好適に挙げられる。又、これらは、同一有機基内において、それぞれ同一の種類でもよく、いくつかが互いに異なる種類でもよい。式(X)の R^5 と R^6 とは、及び式(XII)の R^8 と R^9 とは、互いに結合して環を形成していてもよい。

【0054】

式(X)、(XI)、(XII)において、 $\text{Y}^5 \sim \text{Y}^9$ で表される基としては、式(III)における $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^3$ で述べたのと同様の2価の連結基又は2価の元素等が挙げられ、同様に、硫黄及び/又はセレンの元素を含む2価の連結基、硫黄元素、或いはセレン元素である場合には、電解質の安全性が格段に向上するため特に好ましい。これらは、同一有機基内において、それぞれ同一の種類でもよく、いくつかが互いに異なる種類でもよい。

【0055】

式(X)において、Zとしては、例えば、 CH_2 基、 CHR' (R' は、アルキル基、アルコキシル基、フェニル基等を表す。以下同様。)基、 NR' 基のほか、

酸素、硫黄、セレン、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケルからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の基等が挙げられ、これらの中でも、 CH_2 基、 CHR' 基、 NR' 基のほか、酸素、硫黄、セレンからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の基が好ましい。また、Zは、酸素、硫黄、セレン等の2価の元素であってもよい。特に、硫黄及び/又はセレンの元素を含む2価の基、硫黄元素、或いはセレン元素の場合には、電解質の安全性が格段に向上するため好ましい。

【0056】

これら有機基としては、特に効果的に安全性を向上し得る点で、式(X)で表されるようなリンを含む有機基が特に好ましい。また、有機基が式(XI)で表されるような硫黄を含む基である場合には、電解質の小界面抵抗化の点で特に好ましい。

【0057】

式(IV)において、 R^4 としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はない。一価の置換基としては、アルコキシ基、フェノキシ基、アルキル基、カルボキシ基、アシル基、アリール基等が挙げられ、これらの中でも、特にアルコキシ基、フェノキシ基等が好ましい。一方、ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好適に挙げられる。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、プロポキシ基等が挙げられ、これらの中でも、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基が特に好ましい。これらの置換基中の水素元素は、ハロゲン元素で置換されているのが好ましく、ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好適に挙げられる。

【0058】

式(IV)で表されるホスファゼン誘導体としては、デンドライトの析出を特に効果的に抑制し得る等の点で、 R^4 が、アルコキシ基、フェノキシ基、及びフッ素の少なくともいずれかであって、全 R^4 における少なくとも1つがフッ素であり

、少なくとも他の1つがアルコキシ基及びフェノキシ基のいずれかであるのが好ましい。

【0059】

式(III)、(IV)、(X)～(XII)における $R^1 \sim R^9$ 、 $Y^1 \sim Y^3$ 、 $Y^5 \sim Y^9$ 、Zを適宜選択することにより、より好適な粘度、混合に適する溶解性等を有するホスファゼン誘導体の合成が可能となる。これらのホスファゼン誘導体は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0060】

ポリマー電解質に含有させるホスファゼン誘導体としては、分子構造中にハロゲン元素を含む置換基を有するのが好ましい。分子構造中に、ハロゲン元素を含む置換基を有すると、誘導されるハロゲンガスによって、電解質の安全性をより効果的に向上させることが可能となる。なお、置換基にハロゲン元素を含む化合物においては、ハロゲンラジカルの発生が問題となることがあるが、ホスファゼン誘導体の場合は、分子構造中のリン元素がハロゲンラジカルを捕捉して安定なハロゲン化リンを形成するため、このような問題は発生しない。

【0061】

上記ホスファゼン誘導体におけるハロゲン元素の含有量としては、2～80質量%が好ましく、2～60質量%がより好ましく、2～50質量%が更に好ましい。含有量が2質量%未満では、ハロゲン元素を含ませる効果が十分に現れないことがある一方、80質量%を超えると、導電率が低下することがある。該ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好ましく、フッ素が特に好ましい。

【0062】

ポリマー電解質に含有させるホスファゼン誘導体の引火点としては、特に制限はないが、発火の抑制等の点から、100℃以上が好ましく、150℃以上がより好ましく、230℃以上が更に好ましく、引火しないものが最も好ましい。ここで、引火点とは、具体的には、物質表面に炎が燃え広がり、少なくとも該物質表面の75%を覆う温度をいい、該引火点は、空気と燃焼性混合物を形成する傾向度を見る尺度となるものである。ホスファゼン誘導体が、100℃以上に引火点を有していると、発火等が抑制され、また、仮に電池内部で発火等が生じても、引火して電

解質表面に燃え広がる危険性を低下させることが可能となる。

【0063】

以下に、ホスファゼン誘導体のポリマー電解質中での占有量を示す。ホスファゼン誘導体の電解質中での占有量としては、電解質がホスファゼン誘導体を含有することにより得られる効果によって、「デンドライトの析出を好適に抑制」し得る第1の量、及びポリマー電解質の「燃焼を好適に抑制」し得る第2の量の2通りの量が挙げられる。

【0064】

「デンドライトの析出抑制」の観点から、ホスファゼン誘導体の電解質中での占有量は、0.5質量%以上が好ましい。占有量が0.5質量%未満では、デンドライトの析出抑制効果が充分でない。

【0065】

「燃焼抑制」の観点から、ホスファゼン誘導体の電解質中での占有量は、2.5質量%以上が好ましい。占有量が2.5質量%未満では、電解質の燃焼を抑制する効果が充分でない。

【0066】

本発明のポリマー電解質の作製方法としては、特に制限はないが、例えば、前記ポリマー及び支持塩を、質量比（ポリマー/支持塩）9/1の割合で混合し、揮発性溶媒を添加して均一に混合し、80℃程度で均一溶解させ、真空で40℃程度に加熱し、揮発性溶媒を揮発させ、乾燥した後、非プロトン性有機溶媒及び/又はホスファゼン誘導体を含浸・膨潤させてポリマー電解質を得る方法等が挙げられる。揮発性溶媒としては、アセトニトリル、アルコール類等が挙げられ、溶解性等に優れる点で、アセトニトリル等が好ましい。

【0067】

本発明のポリマー電解質の形状としては、特に制限はないが、電池の薄型化等の点で、シート状等が好ましい。

【0068】

本発明のポリマー電池は、正極と、負極と、上述したポリマー電解質とを備え、必要に応じて、ポリマー電池の技術分野で通常使用されている部材を備える。

【0069】

本発明のポリマー電池の正極材料としては、特に制限はなく、公知の正極材料から適宜選択して使用できる。例えば、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 、 MoO_3 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 等の金属酸化物、 TiS_2 、 MoS_2 等の金属硫化物、ポリアニリン等の導電性ポリマー等が好適に挙げられ、これらの中でも、高容量で安全性が高く電解質の濡れ性に優れる点で、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ が特に好適である。これらの材料は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0070】

上記正極には、必要に応じて導電剤、結着剤を混合することができ、導電剤としてはアセチレンブラック等が挙げられ、結着剤としてはポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等が挙げられる。これらの添加剤を使用するときは、従来と同様の配合割合、例えば、正極材料：導電剤：結着剤＝8：1：1～8：1：0.2（質量比）で配合できる。

【0071】

正極の形状としては、特に制限はなく、ポリマー電池における電極として公知の形状の中から適宜選択することができる。例えば、シート状、円柱形状、板状形状、スパイラル形状等が挙げられる。これらの中でも、電池の薄型化の点で、シート状等が好ましい。

【0072】

本発明のポリマー電池の負極は、例えば、リチウム又はリチウムイオン等を吸蔵・放出可能である。従って、その材料としては、例えば、リチウム又はリチウムイオン等を吸蔵・放出可能であれば特に制限はなく、公知の負極材料から適宜選択して使用できる。例えば、リチウムを含む材料、具体的には、リチウム金属自体、リチウムと、アルミニウム、インジウム、鉛又は亜鉛等との合金、リチウムをドーブした黒鉛等の炭素材料等が好適に挙げられ、これらの中でも安全性がより高い点で黒鉛等の炭素材料が好ましい。これらの材料は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。負極の形状としては、特に制限はなく、前記正極の形状と同様の公知の形状から適宜選択することができる。

【0073】

本発明のポリマー電池に使用する他の部材としては、通常ポリマー電池に使用されている公知の各部材が好適に挙げられる。

【0074】

本発明のポリマー電池の形態としては、特に制限はなく、コインタイプ、ボタンタイプ、ペーパータイプ、角型又はスパイラル構造の円筒型電池等、種々の公知の形態が好適に挙げられる。スパイラル構造の場合、例えば、シート状の正極を作製して集電体を挟み、これに、負極（シート状）を重ね合わせて巻き上げる等によりポリマー電池を作製することができる。

【0075】

【実施例】

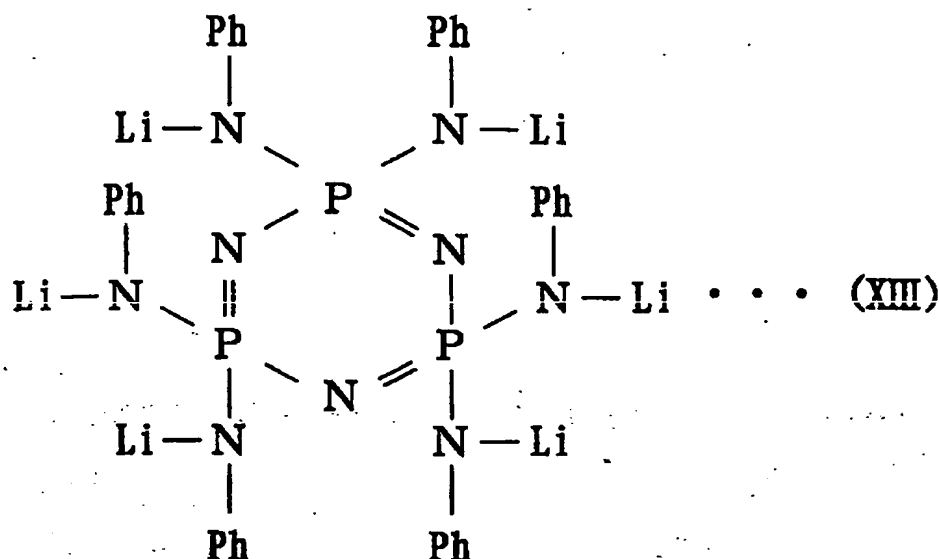
以下、実施例と従来例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

【0076】

（支持塩合成例1）

以下のようにして、下記式(XIII)で表される化合物を合成した。まず、THF 500mLに前記式(V)において全A²がC¹であるホスファゼン誘導体[プロテインケミカル社製](50.3g, 0.2mol)とアニリン(167g, 1.8mol)とを加え、60℃で10時間反応させた。反応終了後1日間エージングし、次に副生した塩酸を加熱して蒸発留去し、次いでアニリン塩酸塩をろ過により除去した。ろ液を十分に脱水した後、リチウムメトキシド(76g, 2mol)を加え5時間45℃で反応させた。反応終了後、再結晶法を用いて分離・精製し、下記式(XIII)で表される化合物(70.3g, 96mmol, 収率48%)を得た。

【化17】



(式中、Phはフェニル基を表す。)

【0077】

上記合成例における反応中間体（リチウムメトキシドとの反応前）の赤外吸収スペクトルでは-NHの変角振動による幅広い吸収が $1600\sim 1700\text{cm}^{-1}$ に見られたが、最終精製品では該吸収は消え、 1080cm^{-1} にC-N伸縮振動に起因する吸収が強く現れた。また、本合成例による化合物をPerSeptive Biosystem社製Mariner TOF-MS装置を用い、ESIのイオン化条件でマスナンバー50～1000の範囲を分析したところ、681, 625, 527, 429, 331, 233, 135に大きなマスナンバーピークが観測された。上記式(XIII)で表される化合物の分子量は723であり、該化合物から6つのLi又は1～6つのNPhLiが抜けたフラグメントの質量と、上記分析値とが一致するため、本合成例により得られた化合物は、式(XIII)で表される化合物であると判断した。

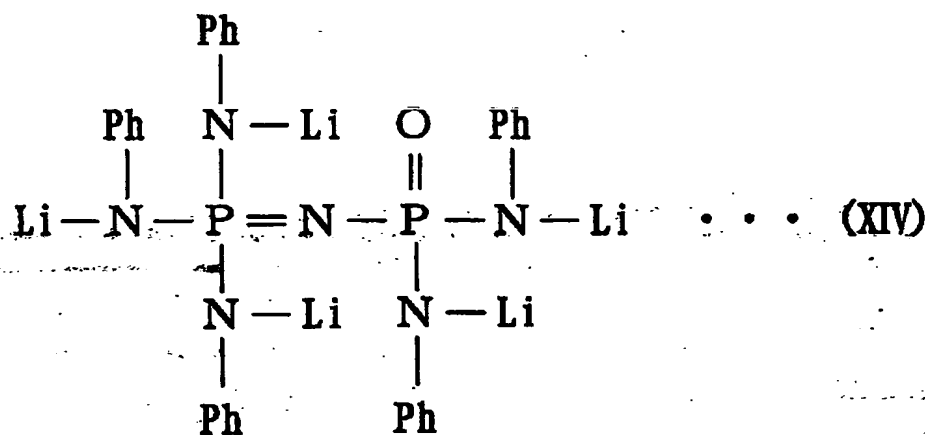
【0078】

(支持塩合成例2)

以下のようにして、下記式(XIV)で表される化合物を合成した。まず、THF 500mLに前記式(VI)において全A²がC1であるホスファゼン誘導体[日本化学工業社製](54g, 0.2mol)とアニリン(139g, 1.5mol)とを加え、60℃で10時間反応させた。反応終了後、反応液を1日間エージングし、副生した塩酸を蒸発留去した

後、リチウムメトキシド(57g, 1.5mol)を加え5時間50℃で反応させた。反応終了後、再結晶法を用いて分離・精製し、下記式(XIV)で表される化合物(69.8g, 0.12mol, 収率60%)を得た。

【化18】



(式中、Phはフェニル基を表す。)

【0079】

上記合成例における反応中間体(リチウムメトキシドとの反応前)の赤外吸収スペクトルでは-NHの変角振動による幅広い吸収が1600~1700cm⁻¹に見られたが、最終精製品ではこの吸収は消え、1080cm⁻¹にC-N伸縮振動に起因する吸収が強く現れた。また、本合成例による化合物を支持塩合成例1と同様にMS装置により分析したところ、547, 386, 288, 190, 92に大きなマスナンバーピークが観測された。上記式(XIV)で表される化合物の分子量は582であり、該化合物から5つのLi又は2~5つのNP h Liが抜けたフラグメントの質量と、上記分析値とが一致するため、本合成例により得られた化合物は、式(XIV)で表される化合物であると判断した。

【0080】

(支持塩合成例3)

アセトニトリル 500mLに前記式(V)において全A²がC1であるホスファゼン誘導体[プロテインケミカル社製](50.3g, 0.2mol)とNaF[関東化学社製](58.8g, 1.4mol)とを加え、60~80℃で8時間還流させ反応させた。反応終了後、約50℃で蒸留により精製し、式(V)において全A²がFであるホスファゼン誘導体を

得た。

【0081】

次に、上記式(V)において全A²がFであるホスファゼン誘導体(24.9g, 0.1mol)、アニリン(14g, 0.15mol)及び炭酸カリウム(27.6g, 0.2mol)をTHF 200mLに加え、80℃で10時間反応させた。反応終了後1日間エージングし、副生したフッ化カリウム、炭酸水素カリウム及びアニリン塩、並びに過剰に添加していた炭酸カリウムをろ過により除去した。ろ液を十分に脱水した後、リチウムメトキシド(5.7g, 0.15mol)を加え5時間45℃で反応させた。反応終了後、再結晶法を用いて分離・精製し、前記式(I)において6つのA¹のうち1つがNPhLi、5つがFである化合物Z(19.7g, 0.06mol, 収率60%)を得た。

【0082】

本合成例による化合物を支持塩合成例1と同様にMS装置により分析したところ、321, 233, 230に大きなマスナンバーピークが観測された。式(I)において6つのA¹のうち1つがNPhLiで且つ5つがFである化合物の分子量は328であり、該化合物から1つのLi、1つのNPhLi又は5つのフッ素が抜けたフラグメントの質量と、上記分析値とが一致するため、本合成例により得られた化合物は、式(I)の6つのA¹のうち1つがNPhLiで且つ5つがFである化合物であると判断した。

【0083】

(支持塩合成例4)

上記支持塩合成例3のフッ素化反応工程で得られる式(V)において全A²がFであるホスファゼン誘導体(24.9g, 0.1mol)、アニリン(42g, 0.45mol)及び炭酸カリウム(69g, 0.5mol)をTHF 200mLに加え、80℃で8時間反応させた。反応終了後1日間エージングし、副生したフッ化カリウム、炭酸水素カリウム及びアニリン塩、並びに過剰に添加していた炭酸カリウムをろ過により除去した。ろ液を十分に脱水した後、リチウムメトキシド(19.0g, 0.5mol)を加え5時間45℃で反応させた。反応終了後、再結晶法を用いて分離・精製し、前記式(I)において6つのA¹のうち3つがNPhLi、3つがFである化合物Y(32.6g, 0.067mol, 収率67%)を得た。

【0084】

本合成例による化合物を支持塩合成例1と同様にMS装置により分析したところ、465, 388, 290, 192に大きなマスナンバーピークが観測された。式(I)において6つのA¹のうち3つがNP h L iで且つ3つがFである化合物の分子量は486であり、該化合物から3つのL i又は1~3つのNP h L iが抜けたフラグメントの質量と、上記分析値とが一致するため、本合成例により得られた化合物は、式(I)の6つのA¹のうち3つがNP h L iで且つ3つがFである化合物であると判断した。

【0085】

(支持塩合成例5)

アセトニトリル 500mlに前記式(VI)において全A²がC¹であるホスファゼン誘導体[日本化学工業社製](54g, 0.2mol)とNaF[関東化学社製](58.8g, 1.4mol)とを加え、90℃で10時間還流して反応させた。反応終了後、約96℃で蒸留により精製し、式(VI)において全A²がFであるホスファゼン誘導体を得た。

【0086】

次に、上記式(VI)において全A²がFであるホスファゼン誘導体(37.4g, 0.2mol)、アニリン(28g, 0.3mol)及び炭酸カリウム(27.6g, 0.2mol)をTHF 300mLに加え、60℃で12時間反応させた。反応終了後、反応液を1日間エージングし、副生したフッ化カリウム、炭酸水素カリウム及びアニリン塩、並びに過剰に添加していた炭酸カリウムをろ過により除去した後、リチウムメトキシド(11.4g, 0.3mol)を加え5時間60℃で反応させた。反応終了後、再結晶法を用いて分離・精製し、前記式(II)において5つのA¹のうち1つがNP h L iで、4つがFである化合物X(22.3g, 0.084mol, 収率42%)を得た。

【0087】

本合成例による化合物を支持塩合成例1と同様にMS装置により分析したところ、259, 190, 168に大きなマスナンバーピークが観測された。式(II)において5つのA¹のうち1つがNP h L iで且つ4つがFである化合物の分子量は266であり、該化合物から1つのL i、1つのNP h L i又は4つのフッ素が抜けたフラグメントの質量と、上記分析値とが一致するため、本合成例により得られた

化合物は、式(II)の5つのA¹のうち1つがNP h L iで且つ4つがFである化合物であると判断した。

【0088】

(支持塩合成例6)

上記支持塩合成例5のフッ素化反応工程で得られる式(VI)において全A²がFであるホスファゼン誘導体(37.4g, 0.2mol)、アニリン(84g, 0.9mol)及び炭酸カリウム(138g, 1.0mol)をTHF 300mLに加え、16時間還流させ反応させた。反応終了後、反応液を1日間エージングし、副生したフッ化カリウム、炭酸水素カリウム及びアニリン塩、並びに過剰に添加していた炭酸カリウムをろ過により除去した後、リチウムメトキシド(34.2g, 0.9mol)を加え5時間60℃で反応させた。反応終了後、再結晶法を用いて分離・精製し、前記式(II)において5つのA¹のうち3つがNP h L iで、2つがFである化合物W(59.4g, 0.14mol, 収率70%)を得た。

【0089】

本合成例による化合物を支持塩合成例1と同様にMS装置により分析したところ、403, 326, 228, 130に大きなマスナンバーピークが観測された。式(II)において5つのA¹のうち3つがNP h L iで且つ2つがFである化合物の分子量は424であり、該化合物から3つのL i又は1~3つのNP h L iが抜けたフラグメントの質量と、上記分析値とが一致するため、本合成例により得られた化合物は、式(II)の5つのA¹のうち3つがNP h L iで且つ2つがFである化合物であると判断した。

【0090】

(実施例1)

[ポリマー電解質の作製]

ポリエチレンオキシド3.6g[アルドリッチ製](M_w=500万~600万)及び式(XIII)で表される化合物(支持塩)5mmol相当を混合し、アセトニトリル 10mLを添加して均一に混合し、80℃で均一溶解させ、ポリエチレンオキシドゾル(ポリエチレンオキシドと式(XIII)で表される化合物とを含む)を得た。該ゾルを真空で40℃に加熱し、アセトニトリルを揮発させ、乾燥させた。その後、ジエチルカー

ボネート(DEC)とエチレンカーボネート(EC)との混合溶液(DEC/EC=1/1(体積比)) 1mLを含浸し、膨潤させてゲル状のポリマー電解質を得た。該ポリマー電解質の限界酸素指数をJIS K 7201に規定の方法で測定した。結果を表1に示す。

【0091】

[ポリマー電池の作製]

LiCoO₂ (日本化学工業社製) 100質量部に対して、アセチレンブラックを10質量部、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を10質量部添加し、有機溶媒(酢酸エチルとエタノールとの50/50体積%混合溶媒)で混練した後、ロール圧延により厚さ100 μ m、幅40mmの薄層状の正極シートを作製した。また、負極には厚さ150 μ mの黒鉛製のシートを使用した。

【0092】

次に、上記ポリマー電解質の作製と同様にしてポリエチレンオキシドゾルを調製し、該ゾルをポリエチレン製セパレータの両面にドクターブレードを用いて厚みが150 μ mとなるように塗布した後、アセトニトリルを蒸発させ、ポリエチレンオキシド-リチウムゲル電解質(ドライゲル)を作製した。これを上記正極シート及び負極(黒鉛製シート)間に挟み込んで巻き上げ、更にジエチルカーボネート(DEC)とエチレンカーボネート(EC)との混合溶液(DEC/EC=1/1(体積比))を含浸・膨潤させて単三型ポリマー電池を作製した。該電池の正極長さは約260mmであった。

【0093】

<電池特性等の測定・評価>

得られた電池について、25℃において、初期の電池特性(電圧、内部抵抗)を測定・評価した後、下記評価の方法により、充放電サイクル性能を測定・評価した。結果を表1に示す。

【0094】

—充放電サイクル性能の評価—

25℃の大気下、上限電圧4.3V、下限電圧3.0V、放電電流100mA、充電電流50mAの条件で、50サイクルまで充放電を繰り返した。この時の充放電の容量を、初期における充放電の容量と比較し、50サイクル後の容量減少率を算出した。

合計3本の電池について、同様に測定・算出し、これらの平均値をとり、充放電サイクル性能の評価とした。

【0095】

＜低温放電特性の評価（低温放電容量の測定）＞

得られた電池について、常温（25℃）で充電した後、低温（-20℃）で放電し、この時の低温における放電容量を、25℃において充放電を行った電池における放電容量と比較し、下記式より放電容量減少率を算出した。合計3本の電池について、同様に測定・算出し、これらの平均値をとり、低温放電特性の評価とした。結果を表1に示す。

式：放電容量減少率＝ $100 - (\text{低温放電容量} / \text{放電容量}(25^\circ\text{C})) \times 100 (\%)$

【0096】

＜高温保存特性の評価：高温試験後の常温放電特性の測定・評価＞

得られた電池について、80℃にて10日間保存した後、常温（25℃）にて放電特性（放電容量(mAh/g)等）を測定し評価した。また、該放電特性の測定・評価の際、50%放電深度（全容量の50%を放電した状態）における内部抵抗値（ Ω 、25℃、1kHzインピーダンス）を測定した。結果を表1に示す。

【0097】

＜デンドライト析出抑制効果の評価＞

25℃において、1Cの充放電を30回繰り返し行った後、電池を分解し、正極及び負極の内側表面を目視により観察したところ、特にリチウムの析出は無く変化は無かった。

【0098】

（実施例2）

式(XIII)で表される化合物の代わりに式(XIV)で表される化合物を支持塩として用いる以外は実施例1と同様にポリマー電解質及びポリマー電池を作製し、限界酸素指数及び各種電池特性を測定・評価した。更に、実施例1と同様にして、デンドライト析出の有無を観察したところ、特にリチウムの析出は無く変化は無かった。これらの結果を表1に示す。

【0099】

(従来例1)

式(XIII)で表される化合物の代わりにLiPF₆を支持塩として用いる以外は実施例1と同様にポリマー電解質及びポリマー電池を作製し、限界酸素指数及び各種電池特性を測定・評価した。更に、実施例1と同様にして、デンドライト析出の有無を観察したところ、負極表面にはリチウム結晶(デンドライト)の成長が確認された。また正極表面には、粒状リチウムの析出による細かな凹凸が観察された。これらの結果を表1に示す。

【0100】

(実施例3)

[非水電解液の調製]

ジエチルカーボネート(DEC)とエチレンカーボネート(EC)との混合溶媒(DEC/E C=1/1(体積比))47.5mLに、ホスファゼン誘導体A(前記式(IV)において、nが3であり、6つのR⁴のうち2つがエトキシ基、4つがフッ素である環状ホスファゼン誘導体化合物、25℃における粘度:1.2mPa·s(1.2cP))2.5mLを添加し、非水電解液を調製した。

【0101】

[ポリマー電解質の作製]

ジエチルカーボネート(DEC)とエチレンカーボネート(EC)との混合溶液(DEC/E C=1/1(体積比))の代わりに上記のようにして調製した非水電解液1mLを含浸させる以外は実施例1と同様にしてポリマー電解質を作製し、該ポリマー電解質の限界酸素指数を測定した。結果を表1に示す。

【0102】

[ポリマー電池の作製]

ジエチルカーボネート(DEC)とエチレンカーボネート(EC)との混合溶液(DEC/E C=1/1(体積比))の代わりに、上記のようにして調製した非水電解液を含浸・膨潤させる以外は実施例1と同様にしてポリマー電池を作製し、各種電池特性を測定・評価した。更に、実施例1と同様にして、デンドライト析出の有無を観察したところ、特にリチウムの析出は無く変化は無かった。これらの結果を表1に示す。

【0103】

(実施例4)

ホスファゼン誘導体Aの代わりにホスファゼン誘導体B（前記式(IV)において、 n が3であり、6つの R^4 のうち1つがエトキシ基、5つがフッ素である環状ホスファゼン誘導体化合物、25℃における粘度：1.2mPa·s(1.2cP))を用いる以外は実施例3と同様にポリマー電解質及びポリマー電池を作製し、限界酸素指数及び各種電池特性を測定・評価した。更に、実施例1と同様にして、デンドライト析出の有無を観察したところ、特にリチウムの析出は無く変化は無かった。これらの結果を表1に示す。

【0104】

(実施例5)

式(XIII)で表される化合物の代わりに式(XIV)で表される化合物を支持塩として用いる以外は実施例3と同様にポリマー電解質及びポリマー電池を作製し、限界酸素指数及び各種電池特性を測定・評価した。更に、実施例1と同様にして、デンドライト析出の有無を観察したところ、特にリチウムの析出は無く変化は無かった。これらの結果を表1に示す。

【0105】

(実施例6)

式(XIII)で表される化合物の代わりに式(XIV)で表される化合物を支持塩として用いる以外は実施例4と同様にポリマー電解質及びポリマー電池を作製し、限界酸素指数及び各種電池特性を測定・評価した。更に、実施例1と同様にして、デンドライト析出の有無を観察したところ、特にリチウムの析出は無く変化は無かった。これらの結果を表1に示す。

【0106】

【表1】

	支持塩	電解質に 含まれた ホスファゼン	限界 酸素指数 (体積%)	初期電圧 (V)	初期抵抗 (Ω)	サイクル 性能 充放電容 量減少率 (%)	低温 放電特性 放電容量 減少率 (%)	高温保存特性		デンドライト の析出
								放電容量 (mAh/g)	1kHzイン ピーダンス (Ω)	
従来例1	LiPF_6	-	17.4	3.02	0.12	12	68	78	122.1	析出有り
実施例1	式(XIII)	-	21.8	2.89	0.12	5	55	112	71.5	析出無し
実施例2	式(XIV)	-	21.4	2.87	0.12	5	53	106	73.2	析出無し
実施例3	式(XIII)	ホスファゼンA	23.2	2.80	0.11	4	38	118	58.1	析出無し
実施例4	式(XIII)	ホスファゼンB	24.1	2.79	0.10	3	32	121	55.8	析出無し
実施例5	式(XIV)	ホスファゼンA	23.0	2.81	0.10	4	35	119	59.0	析出無し
実施例6	式(XIV)	ホスファゼンB	23.9	2.79	0.09	3	31	120	55.1	析出無し

【0107】

(実施例7～10)

式(XIII)で表される化合物の代わりに表2記載の化合物を支持塩として用い、

該支持塩の濃度を表2に示す濃度にする以外は実施例1と同様にしてポリマー電解質及びポリマー電池を作製し、同様に各種電池特性及び限界酸素指数を測定・評価した。更に、実施例1と同様にして、デンドライト析出の有無を観察したところ、何れの実施例においても特にリチウムの析出は無く変化は無かった。これらの結果を表2に示す。

【0108】

(実施例11～14)

式(XIII)で表される化合物の代わりに表2記載の化合物を支持塩として用い、該支持塩の濃度を表2に示す濃度にする以外は実施例3と同様にしてポリマー電解質及びポリマー電池を作製し、同様に各種電池特性及び限界酸素指数を測定・評価した。更に、実施例1と同様にして、デンドライト析出の有無を観察したところ、何れの実施例においても特にリチウムの析出は無く変化は無かった。これらの結果を表2に示す。

【0109】

(実施例15～18)

式(XIII)で表される化合物の代わりに表2記載の化合物を支持塩として用い、該支持塩の濃度を表2に示す濃度にする以外は実施例4と同様にしてポリマー電解質及びポリマー電池を作製し、同様に各種電池特性及び限界酸素指数を測定・評価した。更に、実施例1と同様にして、デンドライト析出の有無を観察したところ、何れの実施例においても特にリチウムの析出は無く変化は無かった。これらの結果を表2に示す。

【0110】

【表2】

	支持塩	電解質に 含まれた ホスファゼン	限界 酸素指数 (体積%)	初期電圧 (V)	初期抵抗 内部抵抗 (Ω)	サイクル 性能	低温 放電特性	高温保存特性		デンドライト の析出
							放電容量 減少率 (%)	放電容量 (mAh/g)	1kHzイン ピーダンス (Ω)	
従来例1	LiPF ₆	-	17.4	3.02	0.12	12	68	78	122.1	析出有り
実施例7	化合物Z	-	23.0	2.84	0.11	3	35	111	26.8	析出無し
実施例8	化合物Y	-	22.9	2.84	0.11	2	38	119	27.2	析出無し
実施例9	化合物X	-	22.6	2.86	0.11	4	35	115	27.8	析出無し
実施例10	化合物W	-	22.0	2.85	0.11	3	26	121	22.0	析出無し
実施例11	化合物Z	ホスファゼンA	24.6	2.87	0.12	3	26	121	22.0	析出無し
実施例12	化合物Y	ホスファゼンA	24.9	2.85	0.11	4	24	120	22.2	析出無し
実施例13	化合物X	ホスファゼンA	24.9	2.83	0.11	4	27	123	20.0	析出無し
実施例14	化合物W	ホスファゼンA	25.0	2.83	0.10	3	25	122	23.1	析出無し
実施例15	化合物Z	ホスファゼンB	25.0	2.83	0.10	2	20	126	19.5	析出無し
実施例16	化合物Y	ホスファゼンB	25.0	2.80	0.10	3	18	127	18.4	析出無し
実施例17	化合物X	ホスファゼンB	24.9	2.80	0.10	2	19	125	19.0	析出無し
実施例18	化合物W	ホスファゼンB	25.2	2.76	0.09	2	18	128	18.6	析出無し

【0111】

これらの結果から、式(I)又は(II)で表される化合物よりなる支持塩を用いることによりポリマー電解質の限界酸素指数が上昇し、ポリマー電解質及び該電解質を備えたポリマー電池の安全性が向上することが分かる。また、式(I)又は(II)で表される化合物よりなる支持塩はリチウムイオンのイオン源として十分に機

能し、ポリマー電解質の導電性を向上させることができるため、該支持塩を用いたポリマー電池の電池特性は、従来例のポリマー電池の電池特性と比べて遜色無いことが分かる。更に、ホスファゼン誘導体を添加した非プロトン性有機溶媒を含浸・膨潤させることにより、電解質の限界酸素指数が更に上昇し、電池の安全性が更に向上することが分かる。

【0112】

【発明の効果】

本発明によれば、難燃性に優れ、発火・引火の危険性を減じた安全性が高いポリマー電解質が提供できる。また、該ポリマー電解質を用いてポリマー電池を構成することにより、発火・引火の危険性がなく安全で、かつ、電解液の液漏れが無く、小型・薄型化が可能で、各種機器への組み込みが容易なポリマー電池が提供できる。

【0113】

また、更にホスファゼン誘導体をポリマー電解質に含ませることにより、より確実に発火・引火の危険性を低減し安全性が高いポリマー電解質が提供でき、該ポリマー電解質を用いてポリマー電池を構成することにより、より安全性が高いポリマー電池が提供できる。

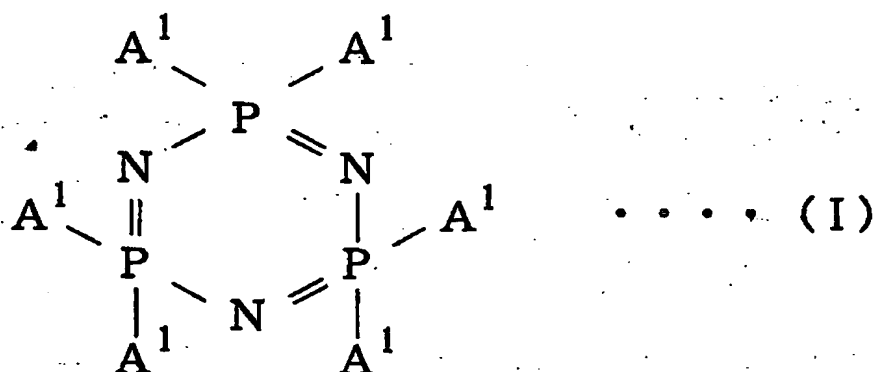
【書類名】 要約書

【要約】

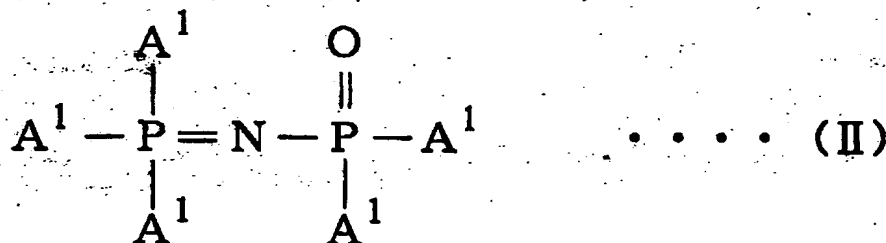
【課題】 発火・引火の危険性を減じた安全なポリマー電解質と、該電解質を備えたポリマー電池とを提供する。

【解決手段】 下記式(I)又は下記式(II)で表わされる化合物よりなる支持塩とポリマーとを含むポリマー電池用電解質である。

【化1】



【化2】



(式(I)及び(II)において、 A^1 はそれぞれ独立して NRLi 又は F で、少なくとも1つの A^1 は NRLi であり、 R は一価の置換基を表す。)

上記ポリマー電池用電解質は、更にホスファゼン誘導体を含むのが好ましい。

また、正極と、負極と、上記電解質とを備えたポリマー電池である。

【選択図】 なし

特願 2002-178693

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005278]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区京橋1丁目10番1号

氏 名

株式会社ブリヂストン

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.